



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 101 893  
A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83107141.0

(51) Int. Cl. 3: B 01 J 8/24  
C 08 F 8/20, C 08 F 10/00  
C 08 F 2/34

(22) Anmeldetag: 21.07.83

(30) Priorität: 27.07.82 DE 3227932

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.03.84 Patentblatt 84/10

(64) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB NL SE

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Straße 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Bronstert, Klaus, Dr.  
Gartenstraße 26  
D-6719 Carlsberg(DE)

(72) Erfinder: Welker, Siegfried  
Im Sotter 17  
D-6719 Hettenleidelheim(DE)

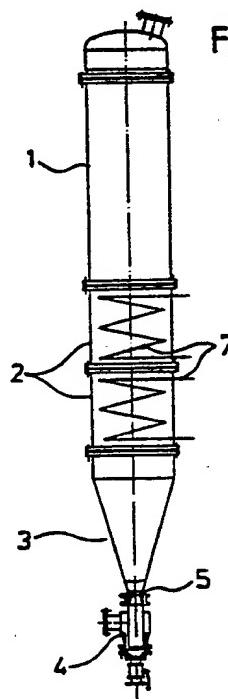
(72) Erfinder: Werther, Joachim, Dr.  
Tostedter Weg 39  
D-2110 Buchholz 5(DE)

(54) Vorrichtung zur Umsetzung von Gasen mit Gasen oder Feststoffen zu temperaturempfindlichen Feststoffen in der Wirbelschicht.

- (57) Vorrichtung zur Umsetzung von Gasen mit Gasen oder Feststoffen zu temperaturempfindlichen Feststoffen in einem Wirbelschichtreaktor, bei dem
- der zylindrische Wirbelschichtreaktor (1) ein konisches Unterteil (3) besitzt, dessen Öffnungswinkel 20° bis 60°, vorzugsweise 30 bis 50° beträgt, und die Einleitung des Gases über ein Rohrsystem (4) mit gezielter Gasgleichrichtung erfolgt,
  - das konische Unterteil (3) eine Einlochdüse (5) besitzt, um die Einströmgeschwindigkeit des Gases auf 5 bis 50 m/s anzuheben, wobei das Verhältnis der freien Querschnittsfächen von zylindrischem Reaktor (1) und der Einlochdüse (5) zwischen 1:500 und 1:20, vorzugsweise zwischen 1:300 und 1:30 liegt,
  - die Einlochdüse (5) eine Abrißkante (6) für die Gasströmung aufweist, hinter der hohe Strömungsturbulenzen im Randbereich des Unterteils entstehen, welche Ablagerungen von Feststoffpartikeln verhindern, wobei die exakte Geometrie der Einlochdüse (5) dem jeweiligen Schüttgut und dem Gas angepaßt werden muß, und
  - zur Abführung von Reaktionswärme bzw. zur Temperierung der Wirbelschicht innenliegende Wärmeaustauscher (7) im zylindrischen Reaktoroberteil (2) angebracht sind.

EP 0 101 893 A2

FIG.1



Vorrichtung zur Umsetzung von Gasen mit Gasen oder Feststoffen zu temperaturempfindlichen Feststoffen in der Wirbelschicht

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Umsetzung von Gasen mit Gasen oder Feststoffen zu temperaturempfindlichen Feststoffen in einem Wirbelschichtreaktor.
- 10 Die klassische Methode zur Ausbildung einer Wirbelschicht ist die Verwendung eines zylindrischen Schachtes von gleichbleibendem Querschnitt, der nach unten durch einen Tragboden zur Gasverteilung abgeschlossen ist.
- 15 Darüberhinaus sind Apparate bekannt, die sich nach oben konisch erweitern, in denen es möglich ist, wirbelnde Suspensionen stationär aufrecht zu erhalten, wobei auf Tragböden verzichtet werden kann.
- 20 Nachteile bisheriger, sich konisch nach oben erweiternder Wirbelapparaturen sind zum einen die extreme Empfindlichkeit auf Änderungen der Gasgeschwindigkeit sowie auf inhomogene Gasgeschwindigkeitsverteilungen im Einlauf des Apparates, und zum anderen das Problem der Unterbringung
- 25 von innenliegenden Wärmeaustauschereinbauten.
- Laufen in der Wirbelschicht exotherme Umsetzungen ab und ist der Feststoff temperaturempfindlich oder hitzeschmelzend, so führen Zonen inhomogener Materialbewegungen zu sogenannten hot spots und damit zu Agglomeraten und schließlich zum Zusammenbacken und Zusammenbruch der Wirbelschicht.

35 Spr/P

L

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Vorrichtung zu entwickeln, die die chemische Umsetzung temperaturempfindlicher sowie hitzeschmelzender Produkte in der Wirbelschicht ermöglicht, wobei zum einen die Ausbildung eines stationären Wirbelzustandes, zum anderen eine gleichmäßige Temperaturverteilung und Regelung im gesamten Wirbelbett gewährleistet werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß

- 10 a) der zylindrische Wirbelschichtreaktor ein konisches Unterteil besitzt, dessen Öffnungswinkel 20 bis 60°, vorzugsweise 30 bis 50° beträgt, und die Einstellung des Gases über ein Rohrsystem mit gezielter Gleichrichtung erfolgt,
- 15 b) das konische Unterteil eine Einlochdüse besitzt, um die Einströmgeschwindigkeit des Gases in das konische Unterteil auf 5 bis 50 m/s anzuheben, wobei das Verhältnis der freien Querschnittsflächen von zylindrischem Reaktor und der Einlochdüse zwischen 500:1 und 20:1, vorzugsweise zwischen 300:1 und 30:1 liegt,
- 25 c) die Einlochdüse eine Abrißkante für die Gasströmung aufweist, hinter der hohe Strömungsturbulenzen im Randbereich des Unterteils entstehen, welche Ablagerungen von Feststoffpartikeln verhindern, wobei die exakte Geometrie der Einlochdüse dem jeweiligen Schüttgut und dem Gas angepaßt werden muß, und
- 30 d) zur Abführung von Reaktionswärme bzw. zur Temperierung der Wirbelschicht innenliegende Wärmeaustauscher im zylindrischen Reaktoroberteil angebracht sind.

Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung gelingt es, das Reaktorunterteil mit einem homogenen, drallfreien Gasstrom konstanter Geschwindigkeit zu beaufschlagen, was zu einer gleichmäßigen Durchwirbelung der Feststoffschütt-

tung und zu einer innigen Materialbewegung, verbunden mit hohem Stoff- und Wärmeaustausch, im gesamten Wirbelreaktor führt.

- 5 Erst dadurch ist eine Steuerung des Reaktions- und Temperaturverlaufs über Wärmeaustauscher möglich, was bei temperaturempfindlichen oder hitzeschmelzenden Produkten unerlässlich ist.
- 10 Die erfindungsgemäße Vorrichtung wird bevorzugt zur Umsetzung von Gasen mit Gasen oder Feststoffen eingesetzt und erweist sich dann als besonders vorteilhaft, wenn diese Umsetzung mit einer Wärmeentwicklung oder mit einem Wärmeverbrauch verbunden ist und dabei ein vorgegebener zeitlicher Temperaturverlauf in der Wirbelschicht gefordert wird. Im einzelnen dient die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Chlorierung von PVC und Polyethylen sowie zur Polymerisation von Ethylen und Propylen.
- 15 20 Die Erfindung wird nachstehend anhand der Zeichnung näher erläutert.

Es zeigen:

- Figur 1 den Querschnitt durch den gesamten Wirbelreaktor  
25 mit allen wesentlichen Bauteilen  
Figur 2 das Reaktorunterteil mit den Einbauten zur gezielten Gasführung

Das Trägergas gelangt über einen Gaseintrittsstutzen 8 in einen ringförmigen Strömungsquerschnitt 9, der sich nach unten konisch verjüngt. In einem Strömungsgleichrichter 10 werden vorhandene Rotations- und Drallströmungen des Gases unterdrückt. Zusammen mit der scharfen Umlenkung des Gases um 180° in einem Spalt 11 wird ein homogenes Geschwindig-

- keitsprofil des Gases in einem Einleitrohr 12 des Reaktor-  
unterteils erzeugt.

In einer Einlochdüse 5 wird die Gaseinströmgeschwindigkeit auf das notwendige Niveau angehoben, das zur Ausbildung einer stabilen Wirbelschicht erforderlich ist. Die Düse 5 ist geometrisch so ausgebildet, daß sie eine Abrisskante 6 für die Gasströmung besitzt, um das Anlegen des Gases an die Reaktorwand 14 zu verhindern und Ablagerungen von Feststoffpartikeln im Düsenbereich 13 zu vermeiden. Dadurch werden Feststoffpfropfen und Materialtransport in Form von "Stoßsendungen" verhindert.

Zur Temperaturführung und Reaktionssteuerung sind im zylindrischen Bereich des Reaktors 2 Wärmeaustauscher 7 untergebracht.

In der erfindungsgemäßen Vorrichtung lassen sich Gase, wie Chlor, Ethylen u.a. mit Feststoffen wie Polyethylen und Polyvinylchlorid oder mit Gasen wie Ethylen umsetzen.

#### Beispiel

##### Chlorierung von Polyvinylchlorid

Bei der Chlorierung von Polyvinylchloridpulver wird der Chlorgehalt des Polymeren um ca. 14 % angehoben, wobei pro Mol umgesetztes Chlor 27 kcal an Wärme freiwerden. Um die Reaktion mit technisch interessanter Reaktionsgeschwindigkeit abzuwickeln, müssen in der Wirbelschicht die Reaktionstemperaturen möglichst nahe am Feststofferweichungspunkt gehalten werden, ohne ihn zu erreichen, da sonst die Wirbelschicht zusammenbrechen würde.

Diese Problematik stellt an die Homogenität und Stabilität der Wirbelschicht höchste Anforderungen. Temperatur-

abweichungen innerhalb der Wirbelschicht um mehr als 2° führen zu hot spots, zu Agglomerationen und infolge mangelnder Wärmeabfuhr zu Produktzersetzung und schließlich zu autokatalytischer Verkohlung des Materials.

5 Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung gelingt es, den Chlorgehalt des PVC innerhalb von 3 Stunden von 56,8 auf 66 Gew.% anzuheben, wobei die Temperaturabweichungen innerhalb der gesamten Wirbelschicht weniger als 1°C betragen.

10 Die Stabilität des Wirbelzustandes wurde über eine Differenzdruckerfassung kontrolliert und ein stabiles Fahren bestätigt.

15 Die Chlorierungsreaktion setzt bei einer Temperatur von ca. 80°C ein.

20 Mit zunehmendem Chlorgehalt im PVC kann die Temperatur schrittweise bis auf etwa 115°C hochgefahrt werden, wobei das Temperaturprogramm dem Verlauf des Erweichungspunktes des chlorierten PVC angepaßt ist.

25 Das Reaktionsgas wird dabei im Kreis gefahren, wobei in einem Fliehkraftabscheider mitgerissene Feststoffpartikel abgeschieden und in den Reaktor zurückgeführt werden.

30 Die umgesetzte Chlormenge wird kontinuierlich durch Frischchlorzufuhr ersetzt, um eine konstante Chlor-Konzentration im Eintritt des Reaktors zu gewährleisten.

Nach Erreichen des gewünschten Chlorgehalts von 65 % wird das Reaktionsgas so lange durch Stickstoff ersetzt, bis im austretenden Gas keine Salzsäure mehr nachgewiesen werden kann. Nach Abkühlen wird das Produkt der Apparatur entnom-

men. Es weist eine rein weiße Farbe auf und zeichnet sich durch Freiheit von dunkelgefärbten Zersetzungproduktien aus. Es besitzt eine Vicatzahl von 125°C und lässt sich nach Zusatz von Stabilisatoren zu Rohren extrudieren, die 5 eine caramelfarbene Eigenfarbe besitzen.

10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Umsetzung von Gasen mit Gasen oder Feststoffen zu temperaturempfindlichen Feststoffen in einem Wirbelschichtreaktor, dadurch gekennzeichnet, daß
- a) der zylindrische Wirbelschichtreaktor (1) ein konisches Unterteil (3) besitzt, dessen Öffnungswinkel  $20^\circ$  bis  $60^\circ$ , vorzugsweise  $30$  bis  $50^\circ$  beträgt, und die Einleitung des Gases über ein Rohrsystem (4) mit gezielter Gasgleichrichtung erfolgt,
- b) das konische Unterteil (3) eine Einlochdüse (5) besitzt, um die Einströmgeschwindigkeit des Gases auf  $5$  bis  $50$  m/s anzuheben, wobei das Verhältnis der freien Querschnittsflächen von zylindrischem Reaktor (1) und der Einlochdüse (5) zwischen  $500:1$  und  $20:1$ , vorzugsweise zwischen  $300:1$  und  $30:1$  liegt,
- c) die Einlochdüse (5) eine Abrißkante (6) für die Gasströmung aufweist, hinter der hohe Strömungsturbulenzen im Randbereich des Unterteils entstehen, welche Ablagerungen von Feststoffpartikeln verhindern, wobei die exakte Geometrie der Einlochdüse (5) dem jeweiligen Schüttgut und dem Gas angepaßt werden muß, und
- d) zur Abführung von Reaktionswärme bzw. zur Temperierung der Wirbelschicht innenliegende Wärmeaustauscher (7) im zylindrischen Reaktoroberteil (2) angebracht sind.

0101893 -

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z.0050/36059

- 2. Verwendung der Vorrichtung gemäß Anspruch 1 zur Chlorierung von PVC-Pulver in der Wirbelschicht.
- 3. Verwendung der Vorrichtung gemäß Anspruch 1 zur Chlorierung von Polyethylen in der Wirbelschicht.
- 5. Verwendung der Vorrichtung gemäß Anspruch 1 zur Polymerisation von Ethylen in der Wirbelschicht.
- 10. 5. Verwendung der Vorrichtung gemäß Anspruch 1 zur Polymerisation von Propylen in der Wirbelschicht.

Zeichn.

5

20

25

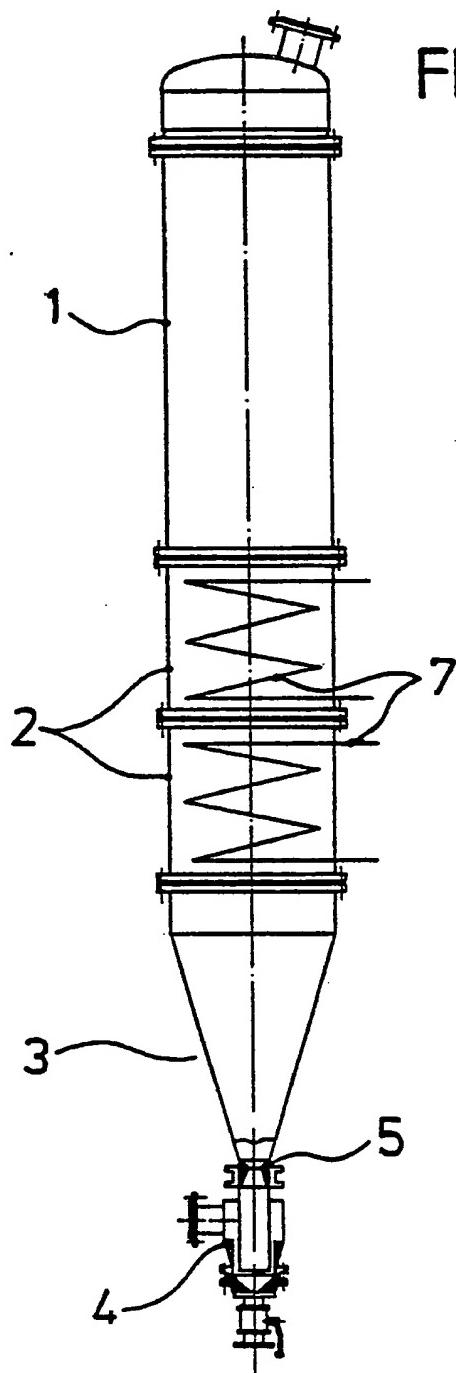
30

35

0101893

1/2

FIG.1



2/2

FIG. 2

